

PYRAZOLE DERIVATIVE AND HERBICIDE

PYRAZOLE DERIVATIVE AND HERBICIDE

Patent Number: JP59196869
Publication date: 1984-11-08
Inventor(s): YANAI TOSHIAKI; others: 04
Applicant(s):: SANKYO KK
Requested Patent: ☐ JP59196869
Application Number: JP19830071242 19830422
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D231/20 ; A01N43/56
EC Classification:
EC Classification:
Equivalents: JP1729817C, JP4020910B

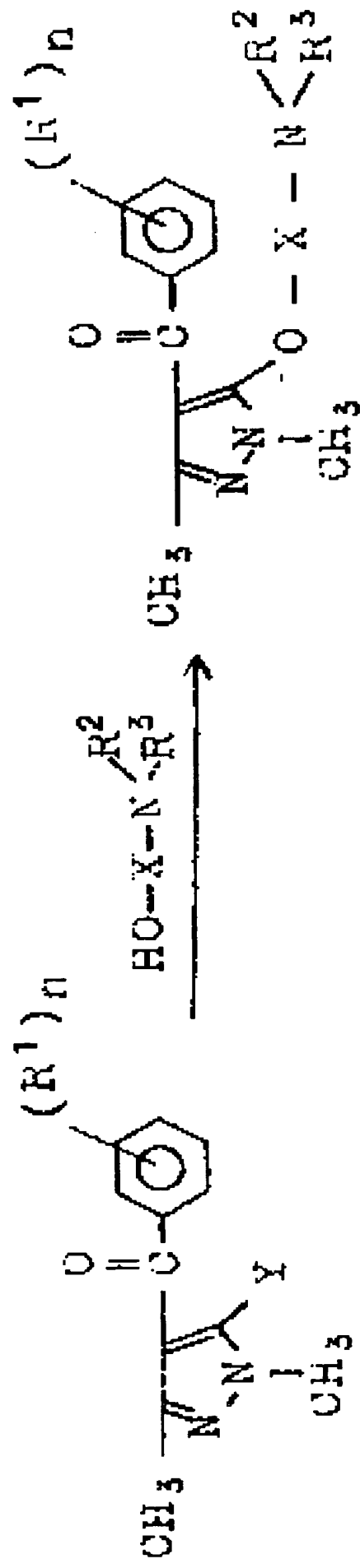
Abstract

NEW MATERIAL: A pyrazole derivative of formula I ($R<1>$ is halogen, nitro, methyl; n is 2, 3; $R<2>$ is H, lower alkyl, lower alkenyl, aralkyl; $R<3>$ is lower alkyl, alkenyl, phenyl; X is lower alkylene).

EXAMPLE: 5-(2-Anilinoethoxy)-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethylpyrazole.

USE: Herbicide: it has a feature that it causes chlorosis in weeds to withering.

PREPARATION: For example, the reaction between 5-halopyrazole derivative of formula II and an aminoalcohol is carried out in the presence of a catalyst to give a compound of formula I.



II

I

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—196869

⑬ Int. Cl.³
C 07 D 231/20
A 01 N 43/56

識別記号

庁内整理番号
6779—4C
7215—4H

⑭ 公開 昭和59年(1984)11月8日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ ピラゾール誘導体及び除草剤

⑯ 特 願 昭58—71242

⑰ 出 願 昭58(1983)4月22日

⑱ 発 明 者 矢内利明

東京都品川区広町1丁目2番58
号三共株式会社農薬研究所内

⑲ 発 明 者 城島輝臣

東京都品川区広町1丁目2番58
号三共株式会社農薬研究所内

⑳ 発 明 者 川久保克彦

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041

㉑ 発 明 者 本間豊邦

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041

㉒ 発 明 者 新藤正宏

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041

㉓ 出 願 人 三共株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目
1番地の6

㉔ 代 理 人 弁理士 檜出庄治

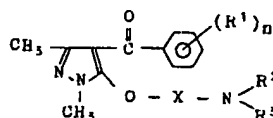
明 細 書

1. 発明の名称

ピラゾール誘導体及び除草剤

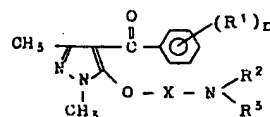
2. 特許請求の範囲

1. 式



(式中、 R^1 はハロゲン原子、ニトロ基またはメチル基を示し、 n は2または3を示し、そのとき R^1 は同一でも異なつてもよい。 R^2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基またはアラルキル基を示し、 R^3 は低級アルキル基、低級アルケニル基またはフェニル基を示し、 X は低級アルキレン基を示す。)を有するピラゾール誘導体。

2. 式



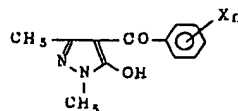
(式中、 R^1 はハロゲン原子、ニトロ基またはメチル基を示し、 n は2または3を示し、そのとき R^1 は同一でも異なつてもよい。 R^2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基またはアラルキル基を示し、 R^3 は低級アルキル基、低級アルケニル基またはフェニル基を示し、 X は低級アルキレン基を示す。)を有するピラゾール誘導体を有効成分とする除草剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なピラゾール誘導体及びそれを含む有効成分とする除草剤に関する。

特開昭50-126830号公報には、

式

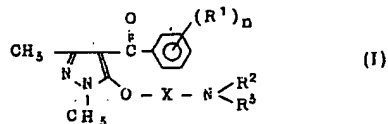


(式中、Xはハロゲン原子、ニトロ基または低級アルキル基を示し、nは1~4を示し、nが2以上のときXは同一でも異なつてもよい。)を有するピラゾール誘導体、その塩またはエステル及びそれを含む除草剤が知られている。

本発明者等は次式を有するピラゾール誘導体が優れた除草剤を有することを見い出した。

本発明のピラゾール誘導体は、

式



(式中、R¹はハロゲン原子、ニトロ基またはメチル基を示し、nは2または3を示し、そのときR¹は同一でも異なつてもよい。R²は水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基またはアラルキル基を示し、R³は低級アルキル基、低級アルケニル基またはフェニル基を示し、Xは低級アルキレン基を示す。)を有する。

前記一般式(I)の定義において、R²及びR³の低級アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチルまたはtert-ブチルのような炭素数1乃至4個を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基があげられ、好ましくはメチル基またはエチル基である。R²及びR³の低級アルケニル基としては、アリル、メタリルまたは2-ブテニルのような炭素数3または4個を有する直鎖状または分枝鎖状のアルケニル基があげられ、好ましくはアリル基である。R²のアラルキル基としては、ベンジルまたはメチルベンジルがあげられる。

Xのアルキレン基は、メチレン、エチレン、メチルメチレン、トリメチレン、エチルメチレン、ジメチルメチレン、プロピレン、テトラメチレン、1,1-, 1,2-もしくは2,2-ジメチルエチレン、1-もしくは2-エチルエチレンまたはペンタメチレンのようなC₁₋₅の直鎖状または有枝鎖状のアルキレンがあげられ、好まし

くはエチレン及びトリメチレンである。

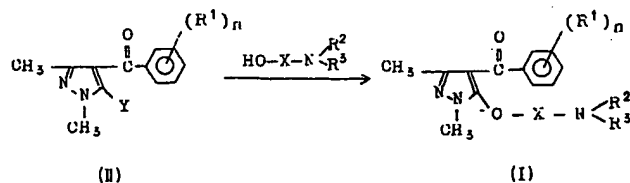
上記一般式において好ましい化合物は、Xがエチレン基であり、R²が水素原子、メチル基またはエチル基であり、R³がメチル基、エチル基またはフェニル基を有する化合物であり、特に(R¹)_nが2,4-ジクロルである化合物が好適である。

本発明の除草剤の有効成分としては、次の化合物が例示されるが必ずしもこれらに限られるものではない。化合物番号は以下の記載において参照される。

化合物 番号	(R ¹) _n	X	R ²	R ³
1	2,4-Cl ₂	-(CH ₂) ₂ -	H	
2	"	"	CH ₃	"
3	"	-(CH ₂) ₃ -	"	"
4	"	-(CH ₂) ₄ -	"	"
5	"		"	"
6	2,4-Cl ₂	-CH-CH ₂ - CH ₃	CH ₃	
7	"	-(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
8	"	-(CH ₂) ₃ -	H	
9	"	-(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	"
10	"	"	n-C ₄ H ₉	"
11	2,4-Cl ₂ -3-CH ₃	"	CH ₃	"
12	2,4-Cl ₂	"	C ₂ H ₅	"
13	"	"	CH ₂ -CH=CH ₂	"
14	"	"	CH ₂ -	"
15	"	"	"	CH ₃
16	2-NO ₂ -4-Cl	"	CH ₂ -CH=CH ₂	n-C ₄ H ₉
17	"	"	CH ₃	
18	2-NO ₂ -5-CH ₃	"	"	"
19	2-NO ₂ -3,5-(CH ₃) ₂	"	CH ₂ -CH=CH ₂	"
20	2,4-Cl ₂ -3-CH ₃	"	"	CH ₂ -CH=CH ₂

前記一般式(I)を有する化合物は次の方法により製造される。

(A-1) 一般式(I)を有する化合物は、次式に示すように、5-ハロピラゾール誘導体(II)に触媒の存在下アミノアルコール類を反応させることによつて製造される。



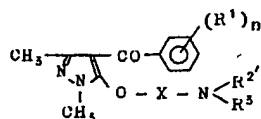
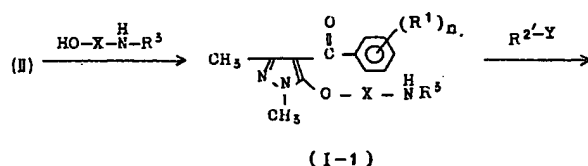
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , n 及び X は前述したものと同一であり、 Y はハロゲン原子を示す。)

上記の反応は無溶剤中または溶剤の存在下に行われる。使用される溶剤としては、本反応に関与しなければ特に限定はなく、例えばベンゼンまたはトルエンのような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミドのようなアミド類；テトラヒドロフランまたはジオキサンのようなエーテル類及びこれらの混合溶剤があげられ、好適には無溶剤または芳香族炭化水素類と非プロトン性極性溶剤との

混合溶剤類が使用される。反応は塩基の存在下で好適に行われる。使用される塩基としては、カリウムまたはナトリウムのようなアルカリ金属；水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；ピリジンまたはトリエチルアミンのような有機塩基があげられる。反応に際して、アミノアルコール類は化学量当量を用いればよいが、反応を速やかに行わせるために、通常過剰量（約2～10倍モル）を用いるのが好ましい。反応温度は室温乃至150℃で行われ、通常15時間以内で反応が完結する。反応終了後、目的化合物は常法によつて反応混合物から採取される。例えば、減圧下に溶剤および過剰のアミノアルコール類を留去し、得られる残留物を減圧蒸留するかまたはカラムクロマトグラフィーで精製することによつて目的物が得られる。

(A-2) なお、前記製造法において、式(II)の化合物をまず一般式 $\text{HO-X-N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{R}^3 \end{smallmatrix}$ のアルコール類と反応させて、式(I-1)の2級アミン類を得、次の

でこのものを活性ハロゲン化類 $\text{R}^{2'}\text{-Y}$ と反応させることによつても目的化合物(I-2)が得られる。

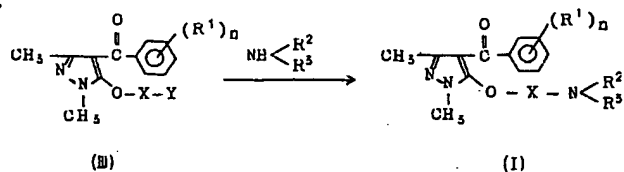


(式中、 R^1 , R^3 , n , Y 及び X は前述したものと同一であり、 $R^{2'}$ は低級アルキル基、低級アルケニル基またはアラルキル基を示す。)

本製造方法において、前半の式(I-1)の化合物を得る反応条件は、前述の方法(A-1)の場合に準ずる。また、後半の活性ハロゲン化類との反応は、通常、溶剤の存在下に行われる。使用される溶剤としては、ベンゼンまたはトルエン

のような芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；テトラヒドロフランまたはジオキサンのようなエーテル類；メタノール、エタノールまたはプロパノールのようなアルコール類；クロホルムまたは四塩化炭素のようなハロゲン化炭化水素類；メチルエチルケトンまたはイソブチルメチルケトンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；または水などがあげられる。本反応はまた塩基の存在下において行われ、使用される塩基としてはナトリウムまたはカリウムのようなアルカリ金属；水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩；ピリジンまたはトリエチルアミンのような有機塩基があげられる。

(B) 一般式(I)を有する化合物はまた、次式に示すように、一般式(III)を有する化合物を脱炭酸剤の存在下、アミン類を反応させることによつても製造される。

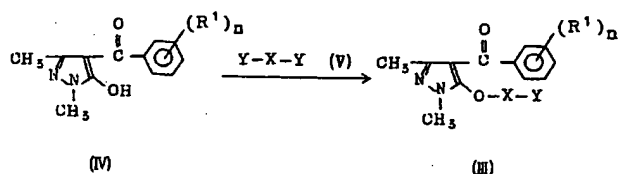


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 n 及び Y は前述したものと同一である。)

上記の反応は無溶剤または溶剤の存在下に行われる。使用される溶剤としては、本反応に関与しなければ特に限定はなく、例えば、テトラヒドロフランまたはジオキサンのようなエーテル類；ベンゼン、トルエンまたはキシレンのような芳香族炭化水素類；クロロホルムまたは四塩化炭素のようなハロゲン化炭化水素類；メチルエチルケトンまたはイソブチルメチルケトンのようなケトン類；酢酸エチルまたは酢酸アミルのようなエステル類；アセトニトリルのようなニトリル類及びこれらの混合溶剤があげられ、特に芳香族炭化水素類が好適に使用される。反応はまた脱酸剤の存在下で好適に行われる。使

用される脱酸剤としては、例えば、ピリジン、トリエチルアミンまたは N 、 N -ジエチルアニリンのような有機塩基及び反応に使用されるアミン類などがあげられる。反応温度は特に限定はなく通常溶剤の沸点温度乃至 150°C で行われる。反応に要する時間は1乃至15時間である。反応終了後、目的化合物は常法によつて単離され、必要に応じて常法、例えば、減圧蒸留、カラムクロマトグラフィーによつて精製することもできる。

なお一般式(II)を有する化合物は、次式に示すように、一般式(IV)を有する化合物を脱酸剤の存在下、ジハライド(V)と反応させることによつて得られる。

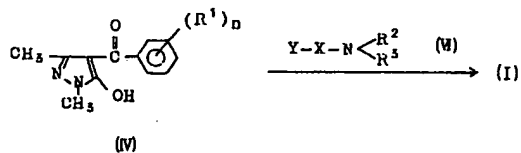


(式中、 R^1 、 X 、 n 及び Y は前述したもの

と同一である。)

上記の反応は通常、溶剤の存在下に行われる。使用される溶剤としては、例えばアセトニトリルまたはプロピオニトリルのようなニトリル類；ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドがあげられる。また、使用される脱酸剤としては、前記製造法(A-2)に記載のものがあげられるが、とくに水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物が好適に使用される。

(C) 一般式(I)を有する化合物はまた、次式に示すように、一般式(IV)を有する化合物を脱酸剤の存在下、ハライド(V)と反応させることによつて製造される。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 n 及び Y は前述したものと同一である。)

上記の反応は無溶剤または溶剤の存在下に行われる。使用される溶剤としては、本反応に関与しなければ特に限定はなく、例えば、アセトニトリルまたはプロピオニトリルのようなニトリル類；テトラヒドロフランまたはジオキサンのようなエーテル類；クロロホルムまたはジクロルエタンのようなハロゲン化炭化水素類；メチルエチルケトンまたはイソブチルケトンのようなケトン類；ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドなどがあげられ、特にニトリル類が好適に使用される。反応はまた脱酸剤の存在下で好適に行われる。使用される脱酸剤としては、前記製造法(A-2)に記載のものが使用される。反応温度は特に限定はなく、通常室温乃至溶剤の沸点温度で行われる。反応に要する時間は1乃至15時間である。

前記一般式(I)の化合物は除草剤として用いられ、雑草を白化せしめ枯死に至らしめる特徴を有する。

水田においては、雑草の発芽前または発芽後

に土壌処理することにより、移植水稻および直播水稻に対し害作用を及ぼすことなく、通常の除草剤では防除が困難なホタルイ、ミズガヤツリ等のカヤツリグサ科雑草、オモダカ、ウリカワ等のオモダカ科雑草など多年生雑草を特に強力に駆除することができ、さらに、タイヌビエ、イヌビエ、ハイヌメリ等のイネ科雑草など一年生雑草、また、アゼナ、ムラサキサギゴケ、アブノメ等のゴマノハグサ科雑草、タネツケバナ、ミズタガラシ、スカシタゴボウ等のアブラナ科雑草、キカシグサ、ミズマツバ等のミソハギ科雑草、オグルマ、タカサブロウ等のキク科雑草などの広葉雑草をも有効に駆除することができる。

また、畑地においては、雑草の発芽前または発芽後に土壌処理することにより、畑地の強雑草であるハコベ、ノミノフスマ、ミミナグサ、ツメクサ等のナデシコ科雑草に特に有効であるほか、スベリヒユ等のスベリヒユ科雑草、イヌビユ、アオビユ等のヒユ科雑草、アカザ、シロ

ザ、コアカザ等のアカザ科雑草、ツユクサ等のツユクサ科雑草、ホトケノザ、キランソウ等のシソ科雑草、カタバミ、ムラサキカタバミ等のカタバミ科雑草、ネコハギ、スズメノエンドウ、カラスノエンドウ等のマメ科雑草、エノキグサ、コニシキソウ等のトウダイグサ科雑草などの広葉雑草を有効に駆除することができる。

さらに、狭葉雑草では、カヤツリグサ等のカヤツリグサ科雑草に特に有効であるほか、カモシグサ、メヒシバ、コメヒシバ、イヌビエ、エノコログサ、アキノエノコログサ、スズメノテツボウ等のイネ科雑草も有効に駆除することができる。一方、実用薬量では稲、トウモロコシ、ビート、ダイズ、ワタ、ダイコン、トマト、ニンジン、ハクサイ、レタス等の作物は被害をうけることはない。

さらに、前記一般式(I)を有する化合物は、果樹園、非農耕地、山林等においても除草剤として有効に使用することができる。

本発明の化合物は、担体および必要に応じて

他の補助剤と混合して、除草剤として通常用いられる製剤形態、たとえば、粉剤、粗粉剤、微粒剤、粒剤、水和剤、乳剤、水溶液剤、水溶液、油懸濁剤等に調製されて使用される。ここでいう担体とは、処理すべき部位へ有効成分化合物の到達性を助け、また、有効成分化合物の貯蔵、輸送あるいは取り扱いを容易にするために、除草剤中に混合される合成または天然の無機または有機物質を意味する。

適当な固体担体としては、カオリナイト群、モンモリロナイト群あるいはアタパルジヤイト群等で代表されるクレー類、タルク、雲母、葉ロウ石、軽石、パーミユキライト、石こう、炭酸カルシウム、ドロマイト、けいそう土、マグネシウム石灰、りん灰石、セオライト、無水ケイ酸、合成ケイ酸カルシウム、等の無機物質、大豆粉、タバコ粉、クルミ粉、小麦粉、木粉、でんぷん、結晶セルロース等の植物性有機物質、クマロン樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアルキレングリコール、ケト

ン樹脂、エステルガム、コーパルガム、ダンマルガム等の合成または天然の高分子化合物、カルナバロウ、堅ロウ等のワックス類、あるいは尿炭等があげられる。

適当な液体担体としては、クロシン、鯨油、スピンドル油、ホワイトオイル等のパラフィン系もしくはナフテン系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メチルナフタリン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエチレン、モノクロルベンゼン、O-クロルトルエン等の塩素化炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸アミル、エチレングリコールアセテート、ジエチレングリコールアセテート、マレイン酸ジブチル、コハク酸ジエチル等のエステル類、メタノール、ローヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコー

ル、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル等のエーテルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒あるいは水等があげられる。

乳化、分散、湿潤、拡張、結合、崩壊性調節、有効成分安定化、流動性改良、防錆等の目的で使用される界面活性剤は、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性および両性イオン性のいずれのものをも使用しうるが、通常は非イオン性および（または）陰イオン性のものが使用される。適当な非イオン性界面活性剤としては、たとえば、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールにエチレンオキシドを重合付加させたもの、イソオクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノールにエチレンオキシドを重合付加

させたもの、ブチルナフトール、オクチルナフトール等のアルキルナフトールにエチレンオキシドを重合付加させたもの、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸にエチレンオキシドを重合付加させたもの、ステアリンりん酸、ジラウリルりん酸等のモノもしくはジアルキルりん酸にエチレンオキシドを重合付加させたもの、ドデシルアミン、ステアリン酸アミド等のアミンにエチレンオキシドを重合付加させたもの、ソルビタン等の多価アルコールの高級脂肪酸エステルおよびそれにエチレンオキシドを重合付加させたもの、エチレンオキシドとプロピレンオキシドを重合付加させたもの等があげられる。適当な陰イオン性界面活性剤としては、たとえば、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルアミン塩等のアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジオクチルエステルナトリウム、2-エチルヘキセンスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナト

リウム、メチレンビスナフタレンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアリールスルホン酸塩等があげられる。

さらに本発明の除草剤には製剤の性状を改善し、生物効果を高める目的で、カゼイン、ゼラチン、アルブミン、ニカワ、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール等の高分子化合物や他の補助剤を併用することもできる。

上記の担体および種々の補助剤は製剤の剤型、適用場面等を考慮して、目的に応じてそれぞれ単独にあるいは組合わせて適宜使用される。

粉剤は、例えば有効成分化合物を通常1ないし25重量部含有し、残部は固体担体である。

水和剤は、例えば有効成分化合物を通常25ないし90重量部含有し、残部は固体担体、分散湿潤剤であつて、必要に応じて保乳コロイド剤、チキソトロピー剤、消泡剤等が加えられる。

粒剤は、例えば有効成分化合物を通常1ないし35重量部含有し、残部は大部分が固体担体である。有効成分化合物は固体担体と均一に混合されているか、あるいは固体担体の表面に約0.2ないし1.5mm程度である。

乳剤は、例えば有効成分化合物を通常5ないし50重量部含有しており、これに約5ないし20重量部の乳化剤が含まれ、残部は液体担体であり、必要に応じて防錆剤が加えられる。

このようにして種々の剤型に調製された本発明の除草剤を、たとえば、水田または畑地において雑草の発芽前または発芽後に土壌処理するときは、10aあたり有効成分として10ないし2000g好ましくは100～500gを投ずることにより、有効に雑草を駆除することができる。また、非農耕地たとえば、道路、グラウンド、家屋敷地、遊路等において非選択的に雑草を駆除しようとするときは、10aあたり有効成分として200ないし4000gを投ずることにより、有効に雑草を駆除できる。

本発明の除草剤は、殺草スペクトラムを広げるために他の除草剤が配合されることは好ましく、場合によつては相乗効果を期待することもできる。このような他の除草剤の例としては、たとえば、2-メチルチオ-4,6-ビスエチルアミノ-1,3,5-トリアジン；2-クロル-4,6-ビスエチルアミノ-1,3,5-トリアジン；2-メトキシ-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン；2-クロル-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-8-トリアジン；2-メチルチオ-4,6-ビス(イソプロピルアミノ)-8-トリアジン；2-メチルチオ-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-8-トリアジン；2-メチルチオ-4-(1,2-ジメチルプロピルアミノ)-6-エチルアミノ-8-トリアジン等のトリアジン系除草剤、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸およびそのエチル、プロピルまたはブチルエステル；4-クロル-2-メチルフェノキシ酢酸、エチル2-メチル-4-クロロフェノキシ

ブチレート等のフェノキシ系除草剤、2,4,6-トリクロロフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル；2,4-ジクロロフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル；3,5-ジメチルフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル；2,4-ジクロロフェニル-3'-メトキシカルボニル-4'-ニトロフェニルエーテル；2,4-ジクロロフェニル-4'-ニトロ-3'-メトキシフェニルエーテル等のジフェニルエーテル系除草剤、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチルウレア；3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア；3-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア；1-(α , α -ジメチルベンジル)-3-(4-メチルフェニル)ウレア等の尿素系除草剤、3-メトキシカルボニルアミノフェニル-N-(3-メチルフェニル)カーバメート；イソプロピル-N-(3-クロロフェニル)カーバメート；メチルN-(3,4-ジクロロフェニル)カーバメート等のカーバメート系除草剤、5-ブロム-3-

800-ブチル-8-メチルウラシル；1-シクロヘキシル-3,5-プロピレンウラシル等のウラシル系除草剤、8-(4-クロルベンジル)N,N-ジエチルチオールカーバメート；8-エチルN-シクロヘキシル-N-エチルチオールカーバメート；8-エチル-ヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-カーボチオエート；8-エチル-N,N-ジノルマルプロピルチオールカーバメート等のチオールカーバメート系除草剤、1,1'-ジメチル-4,4'-ビスビリジニウムジクロライド等のビリジニウム塩系除草剤、N-(ホスホノメチル)グリシン等のリン系除草剤、 α , α , α -トリフルオロ-2,6-ジニトロ-N,N-ジプロピル-P-トルイジン；4-(メチルスルホニル)2,6-ジニトロ-N,N-ジプロピルアニン等のアニリン系除草剤、ベンゾチアゾール-2-イルオキシ-酢酸N-メチルアニリド；2-クロル-2',6'-ジエチルN-(ブトキシメチル)アセトアニリド；2-クロル-2',6'-ジエチル-N-(メトキシメ

チル)アセトアニリド；3,4-ジクロロプロピオンアニリド；2-クロル-2',6'-ジエチル-N-(プロボキシエチル)アセトアニリド等の酸アニリド系除草剤、5-tert-ブチル-3-(2,4-ジクロロ-5-イソプロボキシフェニル)1,3,4-オキサジアゾリン-2-オン；2-[N-イソプロピル、N-(4-クロロフェニル)カルバモイル]-4-クロル-5-メチル-4-イソオキサゾリン-3-オン；3-イソプロピル-1H-2,1,3-ベンゾチアジアジン-(4)-3H-オン-2,2-ジオキシド；3-(2-メチルフェノキシ)ピリダジン；N-(O,O-ジプロピル-ジチオホスホリルアセチル)-2-メチル-ピペリジン；N-(α , α -ジメチルベンジル)- α -ブromo- α -ターシャリブチルアセトアミド；O,O-ジイソプロピル-8-(2-ベンゼンスルホニルアミノエチル)ホスホロジチオエート；3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等があるが、これらに限られるものではない。

本発明の除草剤はまた、ナフタリン酢酸ナトリウム；1,2-ジヒドロピリダジン-3,6-ジオン；ジベレリン等の植物生長調節剤、メチル1-(ブチルカルバモイル)-2-ベンズイミダゾールカルバメート；1,2-ビス(3-メトキシカルボニル-2-チオウレイド)ベンゼン；3-ヒドロキシ-5-メチルイソキサゾール；N-2,3-ジクロロフエニルテトラクロルフタルアミド酸；5-メチルS-トリアゾロ(3,4-b)ベンズチアゾール；0,0-ジイソプロピル-S-ベンジルホスホロチオエート；ベンタクロロニトロベンゼン；カスガマイシン；ブラストサイジンS；4,5,6,7-テトラクロロフタリド等の殺菌剤、0,0-ジエチル0-(2-イソプロピル-4-メチル-6-ピリミジン)ホスホロチオエート；0,0-ジエチルS-2-[(エチルチオ)エチル]ホスホロチオエート；1-ナフチルN-メチルカルバメート；0,0-ジメチル0-(3-メチル-4-ニトロフエニル)チオホスフエート；0,0-

-ジメチルS-(N-メチルカルバモイルメチル)ホスホロチオエート；S-メチル-N-[(メチルカルバモイル)オキシ]チオアセトイミデート；0,0-ジメチルS-(N-メチル-N-ホルミルカルバモイルメチル)ホスホロチオエート；0,0-ジメチルS-2-(エチルチオ)エチルホスホロチオエート；0,0-ジエチルS-2-[(エチルチオ)エチル]ホスホロチオエート；0,0-ジメチル-1-ヒドロキシ-2,2,2-トリクロロエチルホスホネート等の殺虫剤あるいは肥料等を混合して使用することができる。

実施例 1.

5-(2-アニリノエトキシ)-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチルピラゾール

2-アニリノエタノール 2 ml に金属ナトリウム 0.08 g を加熱溶解し、これに 5-クロロ-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチルピラゾール 1.0 g を加えて、攪拌しながら

100~110℃で3時間加温した。過剰の2-アニリノエタノールを減圧下で留去し、残留物にクロロホルムを加えて不溶物を除去し、クロロホルム溶液は水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、クロロホルムを留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出剤；ベンゼン：アセトン=7:1)に付し、分画精製して n_D^{24} 1.6105 を有する目的化合物 0.92 g を得た。(収率 69%)

実施例 2

4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-5-[2-(N-メチルアニリノ)エトキシ]ピラゾール

5-(2-プロモエトキシ)-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチルピラゾール 1.1 g と N-メチルアニリン 6 ml との混合物を攪拌しながら 110~120℃で3時間加温した。過剰の N-メチルアニリンを減圧下で留去し、残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィー(溶出剤；ベンゼン：酢酸エチル=10

:1)に付し、分画精製して n_D^{24} 1.5975 を有する目的化合物 0.71 g を得た。(収率 60.5%)

前記実施例 2 の方法に準じて次の化合物が製造された。

4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-5-[2-(N,N-ジエチルアニノ)エトキシ]ピラゾール

n_D^{24} 1.5559

4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-5-(3-アニリノプロポキシ)ピラゾール

n_D^{24} 1.5928

実施例 3.

4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-5-[2-(N-メチルアニリノ)エトキシ]ピラゾール

4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-5-ヒドロキシピラゾール 2.85 g をアセトニトリル 50 ml にとかし、これに炭酸カリウム(無水) 1.38 g を加えて室温で2時間攪

拌したのち、 β -プロモエチル N-メチルアニリン 2.14 g を添加して 3 時間加熱還流した。冷却後結晶を除去し、母液は減圧下で留去し、残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィー（溶出剤：ベンゼン：酢酸エチル = 8 : 1）に付し、分画精製して n_D^{25} 1.5975 を有する目的化合物 3.82 g を得た。（収率 91.4 %）

前記実施例 3 の方法に準じて次の化合物が製造された。

4 - (2,4 - ジクロロ - 3 - メチルベンゾイル) - 1,3 - ジメチル - 5 - [2 - (N - メチルアニリノ) エトキシ] ビラゾール

mp. 92 ~ 93 °C

4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチル - 5 - [2 - (N - エチルアニリノ) エトキシ] ビラゾール

n_D^{25} 1.5975

4 - (2 - ニトロ - 4 - クロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチル - 5 - [2 - (N - メチルアニリノ) エトキシ] ビラゾール

シ] - 4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチルビラゾール

実施例 1 または実施例 3 の方法に準じて製造された 5 - (2 - アニリノエトキシ) - 4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチルビラゾール 1.01 g を水酸化カリウム 0.17 g をエタノール 8 ml にとかした溶液に加えて室温で 30 分間撹拌した。この混合物に臭化ベンジル 2 ml を加えて室温で 5 時間撹拌したのち、溶剤を減圧下で留去した。残留物にベンゼンを加え水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、ベンゼンを留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出剤：ベンゼン：酢酸エチル = 10 : 1）に付し、分画精製して n_D^{25} 1.6075 を有する目的化合物 0.87 g を得た。（収率 70 %）

前記実施例 5 の方法に準じて次の化合物が製造された。

5 - [2 - (N - アリルアニリノ) エトキシ] - 4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3

mp. 121 ~ 122 °C

4 - (2 - ニトロ - 5 - メチルベンゾイル) - 1,3 - ジメチル - 5 - [2 - (N - メチルアニリノ) エトキシ] ビラゾール

mp. 113.5 ~ 115 °C

実施例 4

4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチル - 5 - [2 - (N - メチルアニリノ) エトキシ] ビラゾール

実施例 1 または実施例 3 の方法に準じて製造された 5 - (2 - アニリノエトキシ) - 4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチルビラゾール 2.7 g をベンゼン 25 ml にとかし、これにジメチル硫酸 0.7 ml を加えて撹拌しながら 3 時間加熱還流した。冷却後水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、溶剤を留去し、実施例 2 及び 3 と同様の目的化合物 2.4 g を得た。（収率 86 %）

実施例 5

5 - [2 - (N - ベンジルアニリノ) エトキ

- ジメチルビラゾール

n_D^{27} 1.5884

参考例 1

5 - (2 - プロモエトキシ) - 4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチルビラゾール

4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチル - 5 - ヒドロキシビラゾール 5.7 g を水酸化カリウム 1.32 g を水 10 ml にとかした溶液にとかし、減圧下で水を留去し、乾燥してカリウム塩を得た。エチレンジブロマイド 11.28 g をジメチルホルムアミド 10 ml にとかした溶液に、先に得たカリウム塩のジメチルホルムアミド 30 ml 溶液を、撹拌しながら 110 ± 5 °C、2 時間で滴下した。滴下後 1.5 時間加温したのち、減圧下で溶剤を留去し、残留物を酢酸エチルで抽出し、抽出液は水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、減圧下で溶剤を留去し、残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィー（溶出剤：ベンゼン：酢酸エチル = 8 : 1）

に付し、分画精製して n_D^{25} 1.5845 (mp. 89 ~ 90 °C) を有する目的化合物 0.57 g を得た。

(収率 72.7 %)

前記参考例 1 の方法に準じて次の化合物が製造された。

5 - (3 - ブロモプロポキシ) - 4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチルピラゾール

mp. 67 ~ 68 °C

5 - (4 - ブロモプロポキシ) - 4 - (2,4 - ジクロロベンゾイル) - 1,3 - ジメチルピラゾール

mp. 61 °C

これらの化合物はいずれも文献未載の新規化合物であり、式(I)を有する化合物同様に、除草剤として使用することができる。

実施例 6. 粒 剤

化合物番号 2 の化合物 70 部を微細に粉砕し、これにクレー 30 部を加えて混合機中で混和してプレミックスとする。このプレミックス 10

部をクレー 60 部およびベントナイト 30 部と共に混合機中で均一に混和する。このものに適当量の水を加え、ニーダー中で捏和し、直径 0.8 mm のスクリーンより押し出し、50 °C の通風乾燥機中で乾燥する。このものをシフターによつて整粒して粒剤を得る。

実施例 7. 水和剤

化合物番号 7 の化合物 50 部、クレー 29 部、硅藻土 10 部、ホワイトカーボン 5 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 3 部、ニューコール 1106 (日本乳化剤(株)商品名) 2 部およびポリビニルアルコール 1 部を混合機中で均一に混合し、ハンマーミルで 3 回粉砕して水和剤を得る。

実施例 8. 乳 剤

化合物番号 1 の化合物 20 部、キシレン 65 部およびパラコール PS (日本乳化剤(株)商品名) 15 部を混合し、均一に溶解させて乳剤を得る。

このようにして調整された本発明の除草剤の試験例を次にあげる。なお、供試薬剤は前記実施例 5 に準じて製造し、本発明の有効成分化合

物を 50 % 含有する水和剤を用いた。

実施例 9. 水田雑草湛水土壌処理試験

表面積 45 cm² のポリエチレン製ポット 3 ケ (A, B, C と略称する) に水田土壌を充填し、ポット A に水稻 (品種: 金南風) 2.5 葉期の苗を 1 株 (2 本) 移植し、多年生雑草の代表としてウリカワの塊茎を 2 ケ植え込む。ポット B に広葉雑草の代表としてコナギ、アゼナ及びアブノメの各種子を土とよく混和する。さらにマツバイの生育株を 1 株移植し、多年生雑草のミズガヤツリ塊茎をポットあたり 2 ケを植え込む。ポット C には狭葉雑草の代表としてタイヌビエおよびホタルイの各種子を土とよく混和する。さらに多年生雑草のオモダカの塊茎をポットあたり 2 ケ植え込む。ポット A, B および C とも水田状態として 3 日間温室内で栽培し、植物の活着後供試薬剤の懸濁液をポットあたり 10 cc ずつ湛水状態で土壌処理した。処理 20 日後に各雑草に対する除草効果および水稻に対する被害を観察判定した。その結果を第 1 表に示す。

ただし、表中における有効薬量 (g/a) は、各植物の生育阻害程度 (植物体表面の白化面積) が 70 % 以上となる最低薬量を示す。

第 1 表

化合物番号	水田除草活性 (有効薬量 g/a)							
	タイヌビエ	広葉雑草	ホタルイ	ウリカワ	マツバイ	ミズガヤツリ	オモダカ	移植水稻
1	6.25	6.25	12.5	25	50	12.5	12.5	200
2	6.25	6.25	12.5	12.5	25	6.25	25	200
7	12.5	25	25	12.5	50	25	25	400
8	12.5	6.25	6.25	25	75	6.25	50	400
11	12.5	6.25	25	25	50	50	25	>400
12	12.5	6.25	12.5	12.5	25	25	25	200
13	12.5	6.25	12.5	25	50	6.25	12.5	200
14	25	6.25	12.5	25	50	12.5	12.5	200
17	25	6.25	12.5	25	25	6.25	25	200
18	50	6.25	50	6.25	12.5	6.25	12.5	200